

Dry multilayer inorganic alloy thermal resist for lithographic processing and image creation

Patent number: JP2004504633T

Publication date: 2004-02-12

Inventor:

Applicant:

Classification:

- international: G03F7/004; G03F7/004; (IPC1-7): G03F7/004; G03F1/08; G03F7/40; H01L21/027

- european: G03F7/004B

Application number: JP20020512744T 20010717

Priority number(s): WO2001CA01045 20010717; US20000618065 20000717

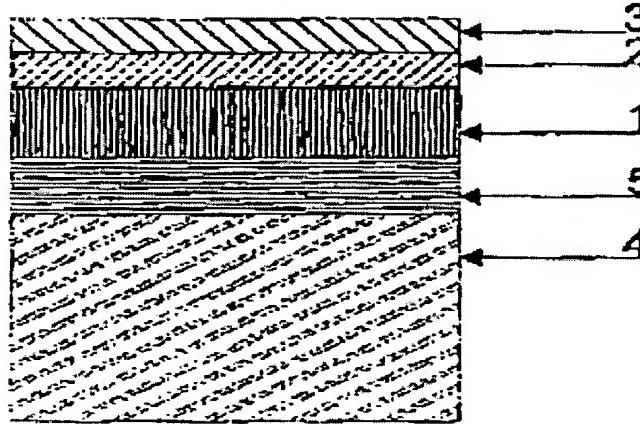
Also published as:

WO0206897 (A)
WO0206897 (A)
US6641978 (B1)
CA2416412 (A1)[Report a data error](#)

Abstract not available for JP2004504633T

Abstract of corresponding document: **US6641978**

A thermal inorganic resist for lithographic processes and image creation is disclosed. In one embodiment an In layer of 15 nm is deposited, followed by a Bi layer of 15 nm. Upon exposure to a optical light pulse of sufficient intensity the optical absorption heats the film above the eutectic melting point (110 DEG C. for BiIn) and the resist forms an alloy in the exposed area, replicating patterns projected on its surface. Optical characteristics of the alloyed layers are in these resists typically different from the unexposed layers creating a visual image of the exposure pattern before the development etch aiding in exposure control. The resist layer is then stripped, leaving the pattern layer on the substrate. In resists showing significant optical differences (such as BiIn) after exposure this same material can be used to create images for data storage, and, when transparent, photomasks for optical lithography.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2004-504633
(P2004-504633A)

(43) 公表日 平成16年2月12日(2004.2.12)

(51) Int. Cl. 7
G03F 7/004
G03F 1/08
G03F 7/40
H01L 21/027

F 1
G03F 7/004 521
G03F 1/08 Z
G03F 7/40 521
H01L 21/30 502R
H01L 21/30 575

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 54 頁)

(21) 出願番号 特願2002-512744 (P2002-512744)
(86) (22) 出願日 平成13年7月17日 (2001.7.17)
(85) 翻訳文提出日 平成15年1月17日 (2003.1.17)
(86) 國際出願番号 PCT/CA2001/001045
(87) 國際公開番号 WO2002/006897
(87) 國際公開日 平成14年1月24日 (2002.1.24)
(31) 優先権主張番号 09/618,065
(32) 優先日 平成12年7月17日 (2000.7.17)
(33) 優先権主張国 米国(US)

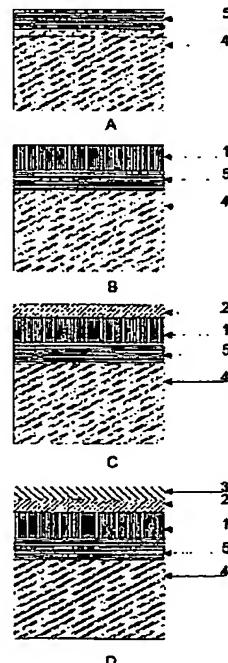
(71) 出願人 502205570
チャップマン テクノロジーズ インコーポレイテッド
CHAPMAN TECHNOLOGIES INCORPORATED
カナダ国 V3J 2L1 ブリティッシュ
コロンビア コキトラム エパート
アベニュー 637
(74) 代理人 100068755
弁理士 恩田 博宣
(74) 代理人 100105957
弁理士 恩田 誠

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リソグラフ処理及び像形成用のドライ多層無機合金感熱レジスト

(57) 【要約】

リソグラフ工程及び像形成に役に立つ感熱無機レジストは、基板上に一般的には金属の材料から少なくとも2つの層を成膜することによって形成される。上記材料は共晶とともに混合合金を形成する。ある実施形態は、1.5 nmのインジウム層上に1.5 nmのビスマス層を有する。十分な輝度の光パルスに露光すると、光学的吸収によって複数の層は共晶融点(BiInの場合、110°C)以上に加熱され、レジストは露光された領域内に合金を形成する。レジストの部分を選択的に加熱することによりレジストに所望のパターンを形成することができる。合金化された層の光学的特性は、通常、露光しなかった層の光学的特性とは異なる。BiInレジストにおいては、合金化した領域は、露光しなかった部分と比較して透明に視認される。露光パターンは、露光の制御に有用な視認可能な像を提供する。ネガレジストの場合には、合金材料は、露光されなかつた領域を除去する現像エッチングにより除去されず、低速でエッチングされるだけなので、合金化した領域はリソグラフ用の構造体を形成する。このレジスト構造体は、追加のエッチングの際



【特許請求の範囲】**【請求項1】**

- a) 基板上にある第1の材料の第1の層と、
- b) 前記第1の層上にある第2の材料の第2の層とからなり、

前記第1の材料及び第2の材料は共晶合金を含有し、前記第1の層及び第2の層は、前記第1の層及び第2の層の材料を合金化させたときに、前記共晶合金の組成に近い組成を形成すべき厚さを有することを特徴とする感熱無機レジスト。

【請求項2】

前記第1の層と前記基板との間の保護層からなる請求項1に記載の感熱無機レジスト。

【請求項3】

前記保護層はアモルファス炭素材料からなる請求項2に記載の感熱無機レジスト。

【請求項4】

前記第1の材料及び第2の材料は1組の金属からなる、請求項1～3のいずれかに記載の感熱無機レジスト。

【請求項5】

前記1組の金属は、AsPb, BiCd, BiCo, BiIn, BiPb, BiSn, BiZn, CdIn, CdPb, CdSb, CdSn, CdTl, CdZn, GaIn, GaMg, GaSn, GaZn, InSn, InZn, MgPb, MgSn, MgTl, PbPd, PbPt, PbSb, PbSn, SbTl, SeTl, SnTl, SnZnからなるグループから選択される請求項4に記載の感熱無機レジスト。

【請求項6】

前記1組の金属はBiInである請求項4に記載の感熱無機レジスト。

【請求項7】

前記共晶合金は300°C以下の融点を有する請求項4に記載の感熱無機レジスト。

【請求項8】

- a) 基板上に無機物薄膜の第1の層を成膜する工程と、
- b) 同第1の層上に、他の1つ以上の無機材料の1つ以上の層を成膜する工程と、
- c) 露光されなかつた材料の層のいずれとも異なるエッチング特性を有した合成材料を形成するために前記層を像に従つて露光する工程とからなる、感熱無機レジストを生成するための方法。

【請求項9】

前記合成材料は、前記露光されなかつた材料のいずれとも異なる光学的透過特性を有する請求項8に記載の方法。

【請求項10】

前記合成材料は、前記露光されなかつた材料のうちのいずれとも異なる光学的特性を有することにより光学的照射による簡単な照明で視認可能な可視像を、前記レジスト表面に形成する請求項8に記載の方法。

【請求項11】

- a) 基板上に無機薄膜の第1の層を成膜する工程と、
- b) 同第1の層上に、他の1つ以上の無機材料の1つ以上のさらなる層を成膜する工程と、
- c) 前記第1の層、及び前記1つ以上のさらなる層の材料の融点より低い融点を有した合成材料を生成するために前記層を像に従つて露光する工程とからなる、感熱無機レジストを形成するための方法。

【請求項12】

前記合成材料は前記露光されなかつた材料のいずれとも異なる光学的透過特性を有する請求項11に記載の方法。

【請求項13】

前記合成材料は、前記露光されなかつた材料の中のいずれとも異なる光学的特性を有するより、光学的照射による簡単な照明で視認可能な可視像を前記レジストの表面に形成する請求項11に記載の方法。

【請求項14】

- a) 基板上に無機薄膜の第1の層を成膜する工程と、

- b) 前記第1の層上に、他の1つ以上の無機材料の1つ以上のさらなる層を成膜する工程と、
- c) 前記第1の層及び1つ以上のさらなる層の材料の共晶合金である合成材料を生成するために、前記層を像に従って露光する工程とからなる、感熱無機レジストを生成するための方法。

【請求項15】

前記合成材料は前記露出されなかった材料のいずれとも異なる光学的透過特性を有する請求項14に記載の方法。

【請求項16】

前記合成材料は、前記露出されなかった材料の中のいずれとも異なる光学的特性を有することにより、光学的照射による簡単な照明で視認可能な可視像を前記レジスト表面に形成する請求項14に記載の方法。

【請求項17】

前記共晶は300°C以下の融点を有する請求項14に記載の方法。

【請求項18】

前記共晶は、前記露出されなかった材料中の1つの少なくとも5%を含有する請求項14に記載の方法。

【請求項19】

- a) 基板上に無機薄膜の第1の層を成膜する工程と、
- b) 前記第1の層上に、他の1つ以上の無機材料の1つ以上のさらなる層を成膜する工程と、
- c) 前記層を像に従って露光する工程とからなり、同露光によって、前記第1の層及び1つ以上のさらなる層の材料の合金の酸化物、窒化物、又は水素化物を含む合成材料を生成すべく周囲ガスとの反応が生じ、前記合成材料は前記露光されなかった材料の前記層のいずれとも異なるエッチング特性を有する、感熱無機レジストを生成するための方法。

【請求項20】

前記露光されなかった材料が金属である、請求項8～19のいずれか一項に記載の方法。

【請求項21】

前記像による露光は10nm～100ミクロンの範囲内の波長を有した直接照射により行われる、請求項8～20のいずれか一項に記載の方法。

【請求項22】

前記像による露光は、電子又はイオンの直接粒子ビームにより行われる、請求項8～20のいずれか一項に記載の方法。

【請求項23】

前記合成材料はAsPb, BiCd, BiCo, BiIn, BiPb, BiSn, BiZn, CdIn, CdPb, CdSb, CdSn, CdTl, CdZn, GaIn, GaMg, GaSn, GaZn, InSn, InZn, MgPb, MgSn, MgTl, PbPd, PbPt, PbSb, PbSn, SbTl, SeTl, SnTl, SnZnからなるグループから選択された2元合金からなる、請求項8～22のいずれか一項に記載の方法。

【請求項24】

薄い無機物コーティングの少なくとも2つの層からなり、同コーティングは加熱した場合に半透明から透明に変化する、請求項8～23のいずれか一項に記載の方法によって製造されるフォトマスク材料。

【請求項25】

薄い無機コーティングの少なくとも2つの層からなり、同コーティングは加熱した場合に半透明から透明に変化するフォトマスク材料。

【請求項26】

透明な保護オーバーコートからなる請求項25に記載のフォトマスク。

【請求項27】

前記オーバーコートは架橋ポリマからなる請求項26に記載のフォトマスク。

【請求項28】

- a) 基板上に少なくとも第1の材料と第2の材料との隣接する層を提供する工程と、
- b) 前記層の選択した部分を像により加熱することによって、前記選択した領域内に前記第1の材料と前記第2の材料の共晶合金を形成すべく前記複数の層をと

もに溶融する工程とからなる、基板上に像形成されたマスクを提供するための方
法。

【請求項 29】

前記第1の材料及び前記第2の材料は金属である請求項28に記載の方法。

【請求項 30】

前記像により加熱する工程は、放射ビームにより前記選択した領域を照射する工
程からなる請求項29に記載の方法。

【請求項 31】

前記第1の領域及び前記第2の領域は、前記照射によって前記複数の各隣接した
層内に相当のエネルギーを蓄積するための厚さを有する請求項30に記載の方
法。

【発明の詳細な説明】**【0001】**

(関連出願に対する相互参照)

本出願は、2000年7月17日付けの米国特許出願第09/618,065号の出願日の利益を主張する。

【0002】

(技術分野)

本発明は、複数の層をパターン形成するための構造体を形成するために、熱によって像を形成することが可能な多層無機膜に関する。本発明は、集積回路の製造の際に使用するリソグラフプロセス、及び光学マスクを形成する際に必要な薄膜内に像を形成するために使用し得る。

【0003】

(発明の背景)

集積回路及び半導体デバイスは、導体、絶縁体及び／又は半導体の多数の層をパターニングする微細製作のリソグラフ技術によって製造される。リソグラフの際には、レジストと呼ばれるマスキング層が基板の上に成膜され、この基板上に像を投射することにより露光が行われる。この露光によりレジストの特性が変化する。感光レジスト（フォトレジスト）の場合には、光に露出されたレジストの一部で化学反応が起こる。

【0004】

通常、現像後に露光された領域は除去される。露光されなかった領域は残存し、基板上にレジストの隆起した形状が形成される（逆にネガのレジスト工程も行うことができる）。この隆起したパターンが、下層の一部を保護する結果、エッチング環境（例えば、酸、エッチングガス、又はプラズマ又はイオンビーム）に露出された場合、下の領域の保護された部分はエッチングから保護される。一方、レジストにより被覆されていない下層は選択的に除去される。次に、レジスト層は剥ぎ取られ、除去されて、基板上の層内のマスクから転写された隆起パターンが残る。パターニングされた層は、形成された状態で直接使用可能であり、或いはさらなるエッチング工程又は他の操作（例えば、不純物によりドーピングされ

たパターンの形成、又はパターニングされた酸化物層の成長)により基板上のその下の層をパターニングするために使用し得る。層の成膜及びリソグラフによるパターン形成を反復して行うことにより、簡単な1つの層の構造体から複雑な集積回路に至るまでを形成可能である。

【0005】

光学的リソグラフ工程の際に使用するフォトマスクは、通常、薄い吸収層でコーティングされた、光学的に透明な基板上のレジスト内に焦点を合わせたレーザスポット又は電子ビームスポットで直接書き込むことにより、通常、自分自身を生成する。次に、このレジストパターンは、下層のエッチングを画定し、透明な基板上の吸収領域及び非吸収領域をパターニングし、他のリソグラフ工程の際に使用するマスクを生成する。

【0006】

現在のリソグラフ工程は通常、基板又はウエハに液体として塗布される、有機物をベースとするフォトレジストを通常使用する。基板は次に、高速で回転され、その結果、回転力及び重力の相互作用による表面張力及び粘性で、必要な厚さを有したレジスト膜が形成される。この膜は次に、リソグラフ露光を行う前に溶媒を除去するためにベーキングされる。次に、フォトレジストは、不必要的レジストを除去する湿式化学プロセスにより現像される。リソグラフエッチング工程の後で、(多くの場合、酸素プラズマエッチャント、又は液体ストリッパにより)残りのフォトレジストが除去される。

【0007】

レジスト塗布による有機材料をすべて除去するのは非常に難しく、常に他の外部汚染物で汚染される危険がある。通常、有機物をベースとするレジストを使用した後では、有機材料を除去するために、工業規格RCAクリーンなどの非常に強度の化学的クリーニング工程を使用する必要がある。このようなクリーニング工程は、非常に長時間をする上に、非常に大きなエネルギーを必要とし、非常に多くの材料を必要とする。レジストの汚染は、集積回路プロセス内の欠陥の共通の発生源である。

【0008】

汚染の問題の他に、有機レジストは、波長に非常に敏感である。通常の光学的露出システムは、光源として248 nmの波長で動作する紫外線（UV）エキシマレーザを使用する。これらのレーザは、必要な小さな構造体を形成するために、短い（5～20ナノ秒）高電力パルスを発生する。現在使用されている、248 nmの波長による露出用に設計したレジストは、0.1ミクロン未満の構造体を形成するための、193 nm、150 nm、又はより短い波長を使用する将来の露光システムでは良好に働く。さらに短波長の高電力パルスの場合には、多くの有機レジスト材料が損傷を受ける（光学的に侵食される）。何故なら、紫外線のエネルギーにより、有機分子が分解するからである。この光学的侵食により侵食された材料が、露出した光学系上に堆積する恐れがある。

【0009】

無機物をベースとするドライレジスト工程は、有意の利点を提供し得る。第1の利点は、無機レジストを使用するドライ工程の場合には、パターニングされたレジストを、ほぼ真空中で塗布することができる点である。このことは、ドライ工程をベースとする層の成膜（例えば、スパタリング）から、ドライの無機レジストコーティング、露光、さらにレジスト剥離工程へのエッチング（例えば、プラズマエッチング）へと移行することを可能とさせる。大部分の工程を真空中で行うことにより汚染の機会が少なくなり、その結果、欠陥の発生率が少なくなる可能性がある。第2の利点は、有機材料を含有しないレジストを使用することにより、プロセスの各工程の間でのクリーニング回数が少なくてすみ、その結果、時間、材料及びエネルギーを節約できる点である。第3の利点は、多くの無機レジストが熱により活性化することである。感熱レジスト、特に金属をベースとする無機物を使用する感熱レジストは、波長による影響を受け難くなり、非常に短波長でも動作可能となる。第4の利点は、金属をベースとする無機物は、非常に短い波長まで光学的侵食の影響を避けることができる。第5の利点は、熱により反応した無機物は、露出後に異なる光学的特性を有する点である。それ故、露光した領域を、現像プロセスの前に識別することができる。そのため、露出の際のエラーを修正することができる。

【0010】

ゲルバート及びカラスユクは、感熱レジスト及び現在の光学的露出システムで使用している特殊な多重露出修正を使用することにより、従来の光に露出したレジストを使用した場合よりも、より小さい構造体を製造し得ることを証明した。現在の露光システムは、その光学系により回折が制限されていて、0.1～0.07ミクロン以下の構造体をパターニングするには、より短い波長 (193 nm, 150 nm) を使用する必要がある。しかし、ゲルバート及びカラスユクは、現在の (248 nm) システムに多重露出修正を行うことにより、0.1ミクロン以下の解像度を達成することができ、より短い波長を使用することにより0.1ミクロン以下の解像度を達成可能であることを証明している。この多重露出システムは、相反性の法則に従わないレジストを必要とする。相反性の法則とは、全露出が時間の経過とともに積分されるというものである。これは、しきい値の半分の露出を2回行えば、全しきい値での1回の露出と同じ露出になることを意味する。感熱レジストは、レジストがある温度以上に加熱されると反応を起こし、相反性の法則に従わなくなる。それ故、感熱レジストをしきい値より少し低い温度に加熱し、冷却し、その後で同じ温度までもう一度加熱すると、露出しなかつた状態を維持する。微細製造露出システムにおいては、紫外線は数百マイクロ秒の間隔を有した数十ナノ秒の長さのパルスの形で到着する。このことは、紫外線による露出の間に材料は冷却するのに十分な時間があることを意味する。比較した場合、標準フォトレジストは、相反性の法則に従い、多重露出システムは、一定の露出と同じ結果を生じる。

【0011】

感熱無機レジストは、いくつかの利点を有するために、同レジストを形成する試みが今迄何回か行われたが、いくつかの難問に当面し、特に感度の問題の解決に苦しんだ。ヤーヌスの米国特許第3,873,341号は、感熱レジストとしてアモルファス酸化鉄をベースとする膜を提案している。光学的露出システムにより加熱した場合、局部温度が820°Cを超えると、アモルファス酸化鉄は結晶になる。結晶になった酸化鉄領域は、アモルファス酸化鉄の領域よりもより酸に侵食され易くなり、そのため選択的に除去し得る。しかし、この高いしきい値温度は、現在の光学的露出システムにおいては、許容できない露光の輝度を必要とす

る。

【0012】

ボズラー他の米国特許第4, 619, 894号は、低圧酸素の雰囲気内で成膜したアルミニウム膜からなる別の感熱無機レジストを開示している。この米国特許は、酸化アルミニウムのサーメットを形成する。紫外線レーザパルスに露光した場合、このサーメットは、導電相から高抵抗の酸化物相へと変換する。この抵抗を有する材料も、またサーメットと比較すると、リン酸によりエッチングされる速度が遙かに遅い。それ故、必要なレジスト構造体を生成可能である。サーメットレジストが必要とする光への露出は、ヤーヌスのレジストの1/1000であるが、300°C程度に加熱する必要があり、現在のレジストと比較した場合、4～10倍の露出が必要であり、20ナノ秒のレーザパルス内に1平方センチメートルの紫外線当り40～100mJを必要とする。現在のレジストは、露光のための紫外線の1つのパルス当り1平方センチメートル当り約10mJを必要とする。ヤーヌス及びボズラーの感熱無機レジストは、両方とも、ほとんどの用途の場合感度が低すぎる。両方の米国特許とも、レジストを剥離する方法を開示していない。下の幾層かの金属層に傷をつけないで、ボズラーのパターン形成したサーメットレジストを除去するのは困難である。

【0013】

情報を記憶するために、光学的に書き込み可能なディスクを製造する際に、合金薄膜層にレーザを照射し、その反射性を変化させる方法は周知である。より詳細に説明すると、タケウチ、ナカネ他の米国特許第5, 851, 729号は、2つのアンチモンーセレンイウムSb-Se膜の間にサンドイッチ状に挟まれているビスマス-テルルBi-Te合金層を使用する系を開示している。レーザを3層合金に照射すると、合金でない層の反射率とは異なる反射率を有したBi-Te-Sb-Se膜が生成した。ナカネは、米国特許第4, 587, 533号で、Te、Bi、Sb又はInの金属層の溶融温度より低い溶融温度を有する透明な上層を使用する別の光学的書き込み合金系を開示している。レーザ光は上の層を貫通し、透明な上層を有し、合金からなる下層を溶融し、この材料の反射率を有意に変化させる。しかし、タケウチ、ナカネ等は、多層合金コンセプトを開示してい

るが、彼らは、その光学的特性、特に反射特性が、露出しない合金状態から相当に変化する合金の形成に注目している。露出されなかった合金領域の相対的エッチング速度については、材料選択の際の重要事項として考慮も検討もされていない。微細製造のニーズを満たすために使用することができる感熱レジストの場合には、露出しなかった合金膜のエッチング速度と比較すると、光学特性の変化重要性は遙かに低い。光学的変化は、現像を行う前に露出された領域を識別するのに役に立つが、感熱レジストがうまく機能するためには必要ないものである。光学的変化は、フォトマスクの生成などのある種の用途の場合に有用である。

【0014】

さらに、光学的に書き込むことができるディスク技術は、ディスクの情報を読み取るレーザビームにより、すべての露出していない複数の層が合金化しないことが必要である。これらの読み取りレーザは、通常、1ミクロン以下のスポットに焦点を合わせた、1～2mWのレーザ光線であるので、合金化が起こる前に、かなり高い熱しきい値（通常、250～400°C以上）を必要とする。しかし、優れた感熱レジストは、反対の条件、すなわち、低い熱反応温度、照明に対する高い感度を有することが好適である。実際、光学的に書き込み可能なディスクの読み取りレーザへの露光は、通常、現在のリソグラフ露出システムの場合には、400,000W/cm²の範囲内にある。それ故、光ディスクに書き込むための最善の合金及びプロセスは、熱エネルギーの観点から見て感熱無機レジストに対して良好に機能しない。

【0015】

さらに、それらは、特定の材料に特有なものであるため、プロセスを改善すべく修正することが困難である。リソグラフ工程中に使用可能な無機物感熱レジストの開発が待望されている。感度が高く（紫外線露出要件）また現在の集積回路汚染要件の両方を備える上記レジストの開発が特に待望されている。

【0016】

（発明の概要）

以下に本発明の例示としての実施形態について詳細に説明する。本発明は、多層プロセスに基づくドライ無機物感熱レジストの分野に関する。最も簡単なタイプ

の場合には、熱活性化層は、1つの元素の金属又は2元金属合金である無機材料の2つの層からなる。1つの無機材料の下の薄膜（ある例の場合には、インジウム（In）膜）は、もう1つの無機材料の上の薄膜（ある例の場合には、ビスマス（Bi）膜）の下に設けられる。上記層の材料は、低温合金、その融点が2つの個々の膜のどちらかの材料の融点よりも低い共晶を含む。共融温度が300°Cの場合、及び好適には200°C以下の場合に、最良の結果が得られる。この場合、ある種の合金の場合には、温度は100°C又はそれ以下であってもよい。本発明のより複雑な実施形態は、3つ以上の層を含むことができる。

【0017】

本発明は一実施形態において、基板上の第1の材料の第1の層と、上記第1の層上の第2の材料の第2の層を含む感熱無機レジストを提供する。レジストは、共晶合金を含む第1の材料及び第2の材料と、第1の層及び第2の層の材料の合金化が、共晶合金の組成に近い組成を作るような厚さを有する第1及び第2の層を特徴とする。好適には、組成は、共晶合金の組成の数パーセント（例えば、±10%より好適には、±5%）以内である。

【0018】

他の態様によれば、本発明は、感熱無機レジストを提供するための方法を提供する。上記方法は、基板上に無機薄膜の第1の層を成膜する工程と、第1の層上に他の1つ以上の無機材料の1つ以上の層を成膜する工程と、合成材料を生成するために上記層を像に従って露光する工程とからなる。本発明の種々の実施形態の場合には、合成材料は、像化されていない材料のエッチング特性とは異なるエッチング特性を有する。同合成材料は、第1の層及び1つ又はそれ以上のさらなる層の材料の融点より低い融点とを有し、及び／又はすべての露出していない材料の光学的特性とは異なる光学的特性を有するため、レジストの面上に、光学的照射による簡単な照明により視認可能な可視像を生成する。

【0019】

さらに他の態様によれば、本発明は、薄い無機コーティングの少なくとも2つの層からなるフォトマスクを提供する。加熱すると、コーティングは、半透明から透明に変化する。

【0020】

膜の光学的吸収特性が、結合層の厚さ及び層の順序を決定する。どの材料が一番上の層の上にくるかという順序は、好適には、反射が最小になり、吸収が最大になるように選択する。選択を適切に行うためには、それらを入手するために、必要な波長での光学的屈折率及び吸収指數を計算しなければならない。光学的エネルギー吸収率により、両方の膜層内でエネルギーの蓄積ができる場合に、全ての膜厚が最適になる。多くの膜が非常に吸収性が高い金属なので、両方とも内部反射の効果を含む複素率及びポインティングベクトル分析を含む光学的多層薄膜を使用して計算を行わなければならない。一般に、単位容積当たりの膜内に蓄積する実際のエネルギーは、厚さが薄くなるにつれて増大し、その結果、全膜厚が 70 nm 以下になると感度が高くなる。通常、膜の波長に対する感度は中程度である。ある種の金属膜の場合には、試験の際にうまく動作した波長の範囲は、近赤外線 (860 nm) から紫外線 (266 nm) の範囲であった。しかし、波長が異なると、露出要件も異なる。70 nm 以下の厚さの膜の感度は最高であったが、膜が厚くなると（少なくとも 300 nm まで）、合金化効果は同じであったが、より多くのレーザ電力を必要とした。

【0021】

下の膜は、ドライプロセス（例えば、スパッタ成膜又はCVD成膜）によって成膜可能である。上の層は、同じプロセスで成膜し得るが、好適には、同じ成膜装置を使用する。

【0022】

合金化の作用は、最も簡単なものであるが、ある種の合金は、また、酸素、窒素又は水素と結合することができ、薄い層材料又はその酸化物、窒化物又は水素化物の両方とはかなり異なる特性を有した膜を形成する。この膜の形成は、露出中膜上の大気内のガスにより行うこともできるし、又は成膜中に膜内に捕捉された原子により行うこともできるし、又は最初の酸化物の層（通常は、一番下の層）により行うこともできる。

【0023】

好適な合金化後の特性は、用途により異なる。最も有用な材料は、合金化領域と

非合金化領域との間で有意な光学的变化を示す。合金化膜は、使用する材料により、小さな光学的变化から、膜への反射率又は色の有意の増大／減少までも含む。光学的透過は、かなり減少する場合があり、ある試験の場合には、実際に露出しない場合のほぼ完全な吸收から、（ある実施形態の場合には、BiIn膜がこのような变化を示したが）合金化の場合にはほぼ透明になったという範囲に渡っていた。合金化した吸收がかなり減少する膜は、光学的像及びある種の用途の場合にはフォトマスクを直接書き込むために使用可能である。

【0024】

ある種の材料の合金化層の現像エッチング特性は、合金化しない材料の現像エッチング特性と非常に大きく異なっている。一般的な結果は、露出されなかつた層と比較すると、合金化した材料のエッチングに対する抵抗力は遙かに大きかつた。露出されなかつた層に対する合金化層のエッチング速度の比は、特定のエッチャント及び使用するエッチング工程（例えば、ウェットの酸又はドライのプラズマ）により異なる。（BiInなど）ある種の合金の場合には、簡単なウェットエッチャントにより、合金化されなかつた層を除去して、合金化された層を残すことができる。この現像エッチングを行うことにより、通常、ネガの感熱レジストを形成することができ、その場合、合金化領域が残り、露出されなかつた領域が除去される。

【0025】

感熱無機レジスト層は非常に薄い層（通常、30～70nm）である。また、感熱無機レジスト層は、基板上で通常使用されるすべての層に対して必要な、全てのエッチャントに抵抗力を有しない。大多数の用途の場合、多層レジストが成膜される前に不活性保護層が成膜される。多層無機レジストのパターン形成露出及び現像エッチングの後で、それは保護層に対してマスク層としての働きをする。保護層は、合金化レジストのエッチング特性とはかなり異なるエッチング特性を有するように選択される。例えば、金属多層の場合には、（約1ミクロンの）厚さの炭素の層が現在好適とされている。酸素プラズマ現像エッチングは、多くの場合、合金化レジストを侵食しないで炭素だけを除去する。これにより、合金化レジスト及び保護層からなる多層現像済みレジストが残る。これにより、多くの

下の層をエッチングするために、有意に優れた保護を行うことができる。

【0026】

任意の微細製造プロセス中に機能するためには、レジストは、簡単に剥離又は除去可能であり、後にすべての残存レジスト又は汚染を含まない基板を残すようなものでなければならない。この場合、下のどの層にも損傷を与えてはならない。欠陥を含むレジストの精細な部分を加工し直す場合には、このことは特に重要である。微細製造標準クリーニング・プロセス・エッチング（RCA2、又は比率が2:3:14のHCl:H₂O₂:H₂O）により、ある場合（Biln）には、感熱無機レジストをうまく除去できることがわかった。層が非常に薄いので、乾式エッチング又はイオンミリングも使用可能である。保護層は、ドライエッチング（炭素層の場合には、酸素プラズマ）により除去することができる。このエッチングを使用した場合には、次の処理ステップをすぐに行うことができるクリーンな基板が残る。

【0027】

2つ以上の材料の組合せがこれらの特性のあるもの又はすべてを好適に有することが分かった。本特許は、変換温度が低く、広い波長範囲で合金を形成し、露出後侵食が見られない無機物感熱レジストを開示する。同レジストは、露出後露出しなかった領域とは有意に異なる光学的パラメータを有することにより、現像前にパターニングを決定することができ、2つ以上の材料が露出後透明になり、光マスクの候補になる。あるものは、合金化された材料と露出しなかった材料との間でかなりのエッチングの違いを持ち、層をパターン形成するために現像エッチングを合金化し、それでも簡単にレジストを除去することができる通常のタイプである。

【0028】

他の機能及び利点については以下に説明する。

添付の図面は、本発明のいくつかの実施形態を示すが、これらの実施形態は本発明を制限するものではない。

(発明の説明)

添付の図面を参照しながら、以下に本発明について説明するが、図面中の参照番

号は類似の部材を示す。図1A-図7に示すように、本発明は、通常のタイプの乾式多層無機物感熱レジストを提供する。

【0029】

最も簡単なタイプの場合には、熱活性層は、通常は、单一元素の金属又は2元金属合金（ある例の場合には、インジウム膜）である1つの無機材料の下部薄膜と、他の無機材料の上に位置する第2の層を有する。第2の層も、通常、单一元素の金属又は2元金属合金（ある例の場合には、ビスマス膜）である。本発明のさらに複雑な実施形態の場合には、3つ以上の層を有し得る。2つ以上の層の潜在的な候補は、状態図において、低温合金、その融点が2つの個々の層の融点よりも低い共晶材料である。共融温度が300°C以下、好適には、200°C以下の場合に最もよい結果が得られる。この共融温度はいくつかの好適な材料の場合には、100°C又はそれ以下である。ある種の状態図は、個々の層の融点以下の温度で、2つ以上の相材料比を示すことに留意されたい。

【0030】

ハンセンの状態図からのデータを含む表1は、候補としての2元金属感熱レジストを示す。

【表1】

表1

元素	共晶1		共晶2	
	温度 °C	組成	温度 °C	組成
AsPb	288	7%As		
BiCd	144	45%Bi		
BiCo	258	90%Bi		
BiIn	72	22%Bi	110	53%Bi
BiPb	125	56%Bi	184	36%Bi
BiSn	139	43%Bi		
BiZn	254	92%Bi		
CdIn	123	74%In		
CdPb	248	72%Pb		
CdSb	290	7%Sb	445	57%Sb
CdSn	177	67%Sn		
CdTl	203	72%Tl		
CdZn	266	26%Zn		
GaIn	16	16%In		
GaMg	285	67%Ga	422	19%Ga
GaSn	20	5%Sn		
GaZn	25	5%Zn		
InSn	117	47%Sn		
InZn	143	7%Zn		
MgPb	253	85%Pb	466	19%Pb
MgSn	200	91%Sn	561	11%Sn
MgTl	203	80%Tl	353	43%Tl
PbPd	265	90%Pb	454	61%Pb
PbPt	290	95%Pb		
PbSb	252	18%Sb		
PbSn	183	26%Pb		
SbTl	195	30%Sb		
SeTl	172	73%Se	284	43%Se
SnTl	170	69%Sn		
SnZn	198	85%Sn		

【0031】

2つの特定の実施形態、BiIn(53%のBiを含む)及びBiSn(43%のBiを含む)を、下記の図面の詳細な説明で、特定の実施形態として使用す

る。しかし、(チャート内の2元合金のように)個々の層の融点より低い融点を有する合金を形成する多層レジスト用の任意の材料であれば、このタイプの感熱レジストの優れた候補となる。エッチング要件についていえば、両方の元になる材料をかなりの百分率で含む合金であれば、優れた結果が得られる。いくつかの他の実施形態は、その非常に低い変換温度(72°C)の点で注目に値する、BiIn(22%のBiを含む)、及びシリコン製造プロセスとの優れた互換性の点で注目に値するInSn(47%のSnを含む)である。

【0032】

表1は、1つ以上の層が、それ自身、より複雑な化合物を生成するために、レジストの他の層と結合している(特に酸化物、窒化物又は水素化物を含む)複合材料であるレジストは含んでいない。さらに、その合金化した材料が、周囲の大気からの酸素、窒素又は水素と結合している多層膜は、ここでは例として挙げていないが、優れたレジスト特性を有した注目すべき合金を形成するものと考えられる。また、より複雑な合金を形成している3つ以上の層は、ある種の用途において有用なレジストを生成することは明らかである。図面の詳細な説明においては、層を2つしか持たないレジストについて説明するが、本発明は、3つ又はそれ以上の層を有する実施形態も含む。

【0033】

低温共晶点の他に、層は必要な熱特性及び光学的特性を有する必要がある。両方の層は、加熱された領域が、露出中又は露出後に、しきい値を超える温度を隣接領域内に発生しないような十分低い熱伝導度を有するものでなければならない(露出は、例えば、レーザパルスにより行うことができる)。この決定は、通常の露出システムは、露出の際にパルス間に変動を生じ、そのため通常均等な結果を得るために、適用できるしきい値レベルよりも強い露出を行うように設定されることを考慮に入れて行わなければならない。その上を熱が広がる領域が、レジストにより入手できる解像度を決定する。現在の用途の場合、0.1ミクロンより優れた解像度が好ましい。さらに、熱伝導度はより低い方が有利である。何故なら、熱伝導度が低い熱反応点の上の局部的な領域を、加熱するのに必要なエネルギーが少なくてすむからである。

【0034】

図1A～1Dは、本発明の一実施形態による熱無機多層レジストの成膜の際の簡単な中間ステップである。図1Aの場合には、前の処理の際にリソグラフで処理済みの基板4と、パターン形成される層5を含む処理対象のウェハ又はデバイスによりプロセスがスタートする。一実施形態の場合には、基板4は、シリコン・ウェハを含むことができ、層5としては、基板4上で成長した熱酸化物を使用し得る。しかし、ある種の用途の場合には、基板4を直接レジストにより形成することができ、層5を使用しない。

【0035】

図1Bの場合には、レジスト保護層1が、パターン形成される基板層5の最上面上に成膜される。一実施形態の場合には、レジスト保護層1は、厚さ0.2～1.0ミクロンのアモルファス炭素膜を含む。好適な成膜工程は、スパッタコーティング、化学蒸着(CVD)又は蒸着などのドライ法である。次に好ましい成膜プロセスの場合には、類似の厚さの標準フォトレジストなどの有機ポリマをレジスト保護層1として使用することができる。

【0036】

図1Cに示すように、次に、レジストの一番下の層2が成膜される。この成膜は、好適には、スパッタ又はCVDなどのドライ工程により行う。一実施形態の場合には、層2は、厚さ5～200nmのインジウム膜を含む。特定の例の場合には、厚さは15nmである。

【0037】

図1Dに示すように、次に、レジストの最上部層3が、層4の最上面に成膜される。この場合も、成膜はスパッタ又はCVDなどのドライ工程により行うことが好ましい。好適には、両方のレジスト層2及び3を、成膜の間に大気に露出しないで、同一の成膜装置で行う。一実施形態の場合には、層3は、厚さ5～200ミクロンのビスマス膜を含む。レジストの最上部層3の厚さは、層2内の材料の量に対する層3内の材料の量の百分率による比率が、これらの材料が一緒に溶融された場合に、必要な合金を生成するように選択される。

【0038】

BiIn合金化の実施形態の場合には、そうするためには、層2及び層3両方の厚さがほぼ等しくなければならない。特定の例の場合には、層2のインジウム膜及び層3のビスマス膜の厚さは、それぞれ15nmである（成膜の制御によっては、恐らく53%のビスマスの正確な比率を達成することはできない）。

【0039】

図2A～2Cは、図1類似の無機物感熱レジストを塗布している間の中間段階であるが、形成される層5上に直接成膜された熱的に活性な層を有する（図2A）。図2A～2Cに示すプロセスは、レジスト保護層1の成膜を含まない（図1B）。この実施形態の場合には、図2Bのレジストの一番下の層の成膜は、図1Cに示すプロセスにより行われる。図2Cは、次のステップを示すが、一番上のレジスト層3の成膜は、図1Dに示すプロセスにより行われる。図2A～2Cに示すように塗布されたレジストは、例えば、エッチングされる非常に薄い層5を形成するための、フォトマスクの生成の際に使用することができる。

【0040】

図3は、図1に示すように成膜された感熱無機レジストを含む層5をパターン形成するために使用するプロセスのステップの簡単な形の一実施形態である。図3Aは、簡単なタイプの露出プロセス及び装置である。通常は、紫外線レーザである光源20は、レンズ系21により、フォトマスク22上で均等な光の照射に拡散される高電力紫外線パルスを発生する。フォトマスク22は、通常は、最終的に必要なパターンよりは大きい縮尺で、ウエハ（1-5）上に投影されるパターンを含む。フォトマスクは、光を阻止する黒い部分22Aと、紫外線パルスを透過する透明な部分22Bのパターンを含む。次に、レンズ・システム23は、フォトマスク22からの像の焦点を一番上のレジスト層3の表面に結んで、マスクの透過部分22Bの像24を形成する。

【0041】

大部分の露出システムの場合には、この投影は、マスクパターン22Bと比較すると、1/5～1/10に縮小していて、それにより、レジストの表面上の光の有効な電力密度が増大する。この焦点を合わせた光は、レジストの表面を透過して、一番上の層3及び一番下の層2の両方内にエネルギーを蓄積する。吸収され

た光は、レジストを加熱し、温度を反応しきい値以上に上昇させる。BiInレジストの実施形態の場合には、110°Cの合金化温度により、レジストは低い光のレベルに反応するようになる。好適な実施形態の場合には、共晶溶融温度が、一番上のレジスト層3の材料の溶融温度より相当に低く、合金の形成が層2及び層3の間の界面で開始する。合金は、一番上のレジスト層及び一番下のレジスト層内に急速に広がる溶融層を形成する。合金化されない層の温度は、ある領域内においては、共晶点の温度を超えて、この溶融の前面を加熱した照射領域10内に急速に押し進む。共晶合金は、照射を受けなかったすべてのレジスト内に緩慢に広がる。

【0042】

その結果、依然として層2と層3が別々になったままの、露出されなかつたレジスト内に合金化領域10が形成される。層がさらに薄ければ、露出エネルギーの吸収が少なく、そのため、70nm（一実施形態の場合には、35nmのビスマス、及び35nmのインジウム）の全膜厚より薄い膜は、通常、最高の感度を有する。レジストの厚さがあまり厚すぎることは好適ではないが、それでも使用可能である。あるレジスト材料の場合には、界面まで下方にレジスト層3を溶融することにより、工程を実行可能であり、その位置で合金化が開始する。一実施形態の場合には、150nmのビスマス層とインジウム層が、266nmの第4高調波のところで動作する、Nd:Yagレーザからの3ナノ秒のパルスに対して、40mJ/cm²より大きい露光レベルのところで、300nmの厚さのBiIn合金領域内に溶融し、15nmのビスマス層及びインジウム層に対して4mJ/cm²が露光される。また、すでに説明したように、ある種の材料を使用した場合、合金の酸化物、窒化物又は水素化物の形成が、局部的な大気又は膜内に捕捉されたガスにより発生する場合がある。

【0043】

図3Bは、マスク22のパターンをコピーする合金化領域10を含む、露出後のレジストである。ある種の材料内のこれらの合金化領域10は、一番上のレジスト層3の光学的特性とは非常に異なる光学的特性を有し、露出後に像を直接観察し得る。BiInレジストの場合には、膜は、非常に吸収性の高いものからほど

んど透明なものへと変化する。層当り 15 nm の厚さの、図 1 のところで説明した特定の BiIn レジストにおいては、膜は、透過性の測定値が、露出しなかつた領域内の 7% 以下から、50% 以上へと変化し、可視光線範囲 (350~700 nm) への近紫外線内における (露出条件に依存する) 95% まで変化する。BiSn 感熱レジスト膜も (酸化のためと思われるが) 露出後透明になる傾向を示す。

【0044】

さらに厚い膜 (200 nm) の透過性を測定したところ、透過性は 0.1% 以下であった。光学的パラメータのこのような変化によりウエハの欠陥を検査することができる。露光を反復して行っても、通常、合金化プロセスは影響を受けないので、これにより、レジストを低い露光又は問題を修正するために再度露出することができる。実際、像を観察することができるので、再露出パターンの整合を、層 5 又はその下の構造体に対してではなく、露出したパターンに対して行うことができる。それにより、より良い結果が得られる。さらに、合金化領域の導電性が、同じ状態から、露光しなかつた領域より 3 倍大きい範囲内にあることが分かった。このことは、透明な膜は導電性を持ち、そのことはある種のエッチングの場合、重要な考慮事項になる場合があることを意味する。

【0045】

図 3C は、現像エッチング後のウエハを示す。湿式であれ、乾式であれ (プラズマエッチングであれ、又は反応性イオンエッチングであれ) 、合金化領域 10 をゆっくりと侵食しながら、露出されなかつた層 2、3 を除去するために、エッチング・プロセスが使用される。BiIn レジストの特定の実施形態の場合には、1 : 3 : 6 の比率の HNO_3 (70% 溶液) : CH_3COOH : 水の湿式エッチングにより、ビスマス層 2 及びインジウム層 3 が除去され、一方、合金化領域 10 は 30% 以下だけ減少する。選択したエッチャントは、使用するレジスト及び合金と互換性を有する必要がある。

【0046】

ある場合には、少量の合金が、成膜中に界面に形成され、この合金が、エッチング後に残留材料の小さな粒を残す。このような残留合金は、レジスト剥離プロセ

スを少し修正したエッチング・プロセスにより除去することができる。BiInレジストの特定の実施形態の場合には、室温において、比率が1:1:48のHCl:H₂O:H₂O₂の希釈したRCA2剥離が、これら残留物の除去に効果があることが分かっている。

【0047】

図3Dは、保護レジスト内に、感熱レジスト合金化パターン10の像をコピーする保護レジスト層1の現像エッチングである。そうしたい場合には、最善のパターン転写を行うために、プラズマエッチング又は反応性イオンエッチングなどの異方性エッチングを使用することができる。アモルファス炭素保護層1を含むある特定の実施形態の場合には、酸素プラズマエッチングにより、合金化レジスト領域10により保護されていない炭素が除去される。保護レジストの目的は2つある。第1の目的は、保護レジストは、レジスト（例えば、イオンミリング）を侵食する恐れがあるエッチング・プロセスの場合に、薄い感熱レジストより厚いレジスト領域を提供することにある。第2の目的は、ある層5の材料をエッチングするために、感熱レジストを侵食するタイプのエッチング工程を使用することが好適な場合があるからである。同時に、感熱レジスト層は、酸素プラズマなどの保護層1を侵食するエッチングに対して保護を行う。保護レジスト層1を使用することにより、一実施形態の場合には、感熱レジスト層の保護と結合しているアモルファス炭素層が、ほとんどすべてのプラズマエッチングに対して優れたレジストを提供する。

【0048】

図3Eは、その層に対する正しいエッチングにより、層5をエッチングした後であり、それにより感熱レジスト合金化領域10から層5にパターンを転写した結果を示す。好適には、これは、ドライのプラズマ又は反応性イオンエッチングで行う。層5が熱酸化シリコン（ガラス）である実施形態の場合には、CF₄などのプラズマを含むフッ素を、感熱レジスト層を若干侵食するだけで、シリコン基板4までガラスをエッチングするために使用することができる。

【0049】

図3Fは、感熱レジストパターン10が除去される第1のレジスト除去ステップ

である。このステップは、湿式エッチング又は乾式エッチング又はイオンミリングなどのプロセスにより行うことができる（なぜなら、感熱レジスト層は非常に薄いからである）。Bi INレジストの特定のケースの場合には、標準RCAクリーン（80°Cで、RCA2又は2:3:14の比率のHCl:H₂O₂:H₂O₂）と同じのウェットエッチングが、合金化レジストの除去に効果があることが分かった。このRCAクリーンは、微細製造プロセスにおいてすでに普通に使用されている。

【0050】

感熱レジスト除去の後で、図3Gで保護層1が除去される。アモルファス炭素保護層の好適な実施形態の場合には、酸素プラズマが非常に効果的である。使用するプロセスにより、これら最後の2つのプロセスを逆にして、最初に保護層を除去し、その後で、清掃作業中に感熱レジストを除去することにより、最善の結果が得られることがあることに留意されたい。Bi In及び炭素膜の特定の実施形態の場合には、酸素プラズマエッチングの後で、RCA2湿式エッチングを清掃作業として行うこともできる。

【0051】

図4A～4Dは、図3A～3Gの類似のプロセスにより、層5のパターン形成の際の中間段階を示すが、レジストは、図2Cに示すように、ウエハ上に直接成膜される。それ故、図4Aのレジストの露出は、図3Aのレジストの露出に類似しているが、層5への熱の流れのために、異なる照射レベルを含むことができる。パターン形成されたウエハは、図4Bにおいて、図3Cのところで説明したようにエッチングされ、層5が、図4Cにおいて、図3Eのところで説明したようにパターン形成される。その後で、レジストが、図4Dにおいて、図3Fのところで説明したように除去される。

【0052】

図5A及び5Bは、レーザ直接書き込みプロセスを示す。図5Aの場合には、レーザ源40の焦点は、レンズ・システム41により、感熱レジスト層3の最上面に結ぶ。結果として得られるレーザスポット42は、レジストを局部的に露出し、加熱し、小さな合金化領域10を形成する。レーザはレジストの表面を走査

することができ、その輝度はレーザ直接書き込みパターンを形成する位置により制御される。このような直接書き込みシステムは、特にパターン形成されたリソグラフ層を形成し、マスクに書き込みを行うために使用することができる。パターン形成の後で、図 5 B に示すレジストパターンを形成するために、ウエハが、図 3 のところで説明したようにエッチングされる。図 3 のすべてのステップを、同じ方法で、しかし直接書き込みレーザにより行うことができる。

【0053】

図 6 は、結合層の厚さ及び層の順序を決定すると見なすべき膜の光学的特性を示す。図 6 は、インジウム層 2 及び等しい厚さのビスマス層 3 を有するレジストの、レジスト層 2 及び 3 の結合厚さの関数としての、248 nm のところでの光学的行動を示す。図 6 は、ビスマス層 3 からの反射（曲線 6 0）の層 2 及び 3 の全レジストの厚さ、インジウム層 2 の下縁部からの透過光（曲線 6 1）、及び結合レジスト層内のエネルギーの吸収（曲線 6 2）による変動を示す。

【0054】

一番上の層 3 で使用する材料の選択は、図 6 の曲線などの曲線を使用して、反射が最小になり、吸収が最大になるように行うことができる。図 6 の曲線は、層 2 及び 3 で使用する材料に対する、必要な波長のところでの屈折率及び吸収指数の既知の光学的指数により作成することができる。層 2 及び 3 で使用するのに適している多くの材料は、非常に吸収性の高い金属であるので、これらの曲線の計算は、当業者であれば周知の方法により、複素指数及び内反射の効果を含む光学的多層薄膜分析により行わなければならない。金属層レジストの場合には、これらの光学的特性により、より短い波長において、レジスト内に若干多くのエネルギーが蓄積される。それ故、光学的露出しきい値は、350 nm の紫外線から 150 nm の深紫外線又はより短い波長に若干変化する。

【0055】

有機物とは異なり、金属は、150～250 nm の範囲内の適度の露出の場合、種々の波長において光学的侵食を受けないので、金属は、高度のリソグラフ像のための望ましい深紫外線レジストの有望な候補である。リソグラフレジストの場合には、膜面からの反射を最小にしなければならないが、下の層からの光の透過

は重要ではない。しかし、フォトマスク形成など他の用途の場合には、一番下の層2からの曲線61で示す透過光は、ある値以下でなければならない。そのため、さらに厚い膜が必要になる。インジウムレジスト内のビスマスの透過を0.1%以下にするためのある実施形態の場合には、(図6の曲線が示すように)各層を35nmの厚さにしなければならない。このように厚い膜の場合には、光学的な感度は低くなるが、露光されなかった領域内での光の阻止量は多くなる。

【0056】

保護を強化するために、フォトマスクの活性層の一番上にコーティング層を重ねて追加することができる。このような透明な保護オーバーコートは、架橋有機材料、又は通常は酸化シリコンである無機層を含むことができる。

【0057】

図7は、レジストを通過する輝度が変化した場合の、光による単位容積(W/cm^3)当りに蓄積されるエネルギーQ(曲線70)である。図7の曲線70は、248nmの波長で照射する場合の、15nmの厚さのインジウム層2と、15nmの厚さのビスマス層3からなるレジストの例のものである。層2の底部は、0nmの長さに対応する。参考番号72で示すQ曲線70の一部は、底部層2に蓄積されたエネルギーであり、一方、参考番号73で示すQ曲線の一部は、一番上のレジスト層3内のエネルギーの蓄積を表す。光学的エネルギー吸収速度Qにより、両方の膜層内にエネルギーの蓄積ができる場合が、全膜の最適な厚さである。参考番号71で示す(15nmの厚さの)BiIn界面における、Qエネルギーの急激な落ち込みに留意されたい。

【0058】

さらに長波長又は異なる材料の場合には、Q速度が、界面に近い一番下の層2(インジウム)内で速くなり、その後で、界面71のすぐ上の一番上の層3(ビスマス)の最上面で速くなる。これらの計算は、当業者であれば周知の方法により、内部反射の効果を含むポインティングベクトル分析により行われる。通常、単位容積当りの膜内に蓄積される実際のエネルギーQは、厚さが薄くなるにつれて増大する。Qが大きくなると所与の照明レベルでの温度が高くなり、特に界面のところでの温度が高くなるので、感度がより高く、より薄い膜が形成され、特

に膜全体の厚さが 70 nm 以下の場合には、感度が高くなる。

【0059】

露出により Bi IN レジストが透明になるのは、レジストをエッチングしないでフォトマスクを形成するために、図 5 のように直接書き込みレーザシステムと一緒に使用することができることを示唆していることに留意されたい。露出レベルによりまた膜の厚さにより、 Bi In 合金は、吸収が増大する前に、 350 nm の短い波長の紫外線のところで透明になる。他の材料を使用するレジストにおいては、この透過はさらに短い波長の方でも起こる。露出したレジストが透過を起さない波長のところで使用した場合には、レジストは光を透過しないで、レジスト現像及びエッチング工程を、マスクを形成するために使用することができる。いずれの場合でも、フォトレジストの塗布と除去を含む標準技術と比較すると、この方法により欠陥の少ないマスクが形成される。レジスト膜上への像の直接書き込みは、これらの同じ材料が光学的情報の記憶に役立つことを示唆している。

【0060】

ある種の状態図は、個々の層の融点よりも低い温度での、 2 つ以上の層材料比を示す。それ故、膜内の温度を共晶点より高くする光学的露出により加熱すると、膜は、層間の界面のところで合金の形成をスタートする。合金の融点は、個々の膜の融点より低いので、この反応は、個々の膜の溶融温度又は気化温度より遙かに低い温度で行われる。試験した膜のどれも、しきい値に近いレベルで露出を行った後で、材料の侵食を起さなかった。膜の厚さの比は、完全に結合した場合、結果として得られる合金が、必要な組成を含有したものでなければならない。現在のレーザによる光学的紫外線微細リソグラフ露出システムは、非常に短いパルス（約 20 ナノ秒又はそれ以下）を含んでいるので、露出の相対的に低い平均エネルギーは、実際に 1 つのパルス内に非常に高い瞬間的な光学的電力を含んでいる（20 ナノ秒内の 1 平方センチメートル当たり 10 mJ は、そのパルス中の 1 平方センチメートル当たりの 0.5 メガワットの電力である）。膜が十分薄い場合には、このような高い電力は、合金化プロセスを駆動する。

【0061】

当業者であれば理解することができると思うが、上記開示を読めば、本発明の精

神又は範囲から逸脱することなしに、本発明を実行する際に種々の変更及び修正を行うことができる。それ故、本発明の範囲は、添付の特許請求の範囲の記載に従って解釈すべきである。

【図面の簡単な説明】

【図 1 A】 フォトリソグラフ又はマスクの製作の際に使用可能な本発明の一実施形態によって下層に保護層を有した感熱無機レジストを形成するための成膜工程にある基板の概略を示す部分断面図。

【図 1 B】 フォトリソグラフ又はマスクの製作の際に使用可能な本発明の一実施形態によって下層に保護層を有した感熱無機レジストを形成するための成膜工程にある基板の概略を示す部分断面図。

【図 1 C】 フォトリソグラフ又はマスクの製作の際に使用可能な本発明の一実施形態によって下層に保護層を有した感熱無機レジストを形成するための成膜工程にある基板の概略を示す部分断面図。

【図 1 D】 フォトリソグラフ又はマスクの製作の際に使用可能な本発明の一実施形態によって下層に保護層を有した感熱無機レジストを形成するための成膜工程にある基板の概略を示す部分断面図。

【図 2 A】 本発明の他の実施形態による、保護層を有しない感熱無機レジストを形成するための成膜工程にある基板の概要を示す部分断面図。

【図 2 B】 本発明の他の実施形態による、保護層を有しない感熱無機レジストを形成するための成膜工程にある基板の概要を示す部分断面図。

【図 2 C】 本発明の他の実施形態による、保護層を有しない感熱無機レジストを形成するための成膜工程にある基板の概要を示す部分断面図。

【図 3 A】 図 1 のレジストを使用したフォトリソグラフ工程の間におけるデバイス構造を概略示す断面図。

【図 3 B】 図 1 のレジストを使用したフォトリソグラフ工程の間におけるデバイス構造を概略示す断面図。

【図 3 C】 図 1 のレジストを使用したフォトリソグラフ工程の間におけるデバイス構造を概略示す断面図。

【図 3 D】 図 1 のレジストを使用したフォトリソグラフ工程の間におけるデバイ

ス構造を概略示す断面図。

【図3E】図1のレジストを使用したフォトリソグラフ工程の間におけるデバイス構造を概略示す断面図。

【図3F】図1のレジストを使用したフォトリソグラフ工程の間におけるデバイス構造を概略示す断面図。

【図3G】図1のレジストを使用したフォトリソグラフ工程の間におけるデバイス構造を概略示す断面図。

【図4A】図2のレジストを使用したフォトリソグラフ工程の間におけるデバイス構造を概略示す断面図。

【図4B】図2のレジストを使用したフォトリソグラフ工程の間におけるデバイス構造を概略示す断面図。

【図4C】図2のレジストを使用したフォトリソグラフ工程の間におけるデバイス構造を概略示す断面図。

【図4D】図2のレジストを使用したフォトリソグラフ工程の間におけるデバイス構造を概略示す断面図。

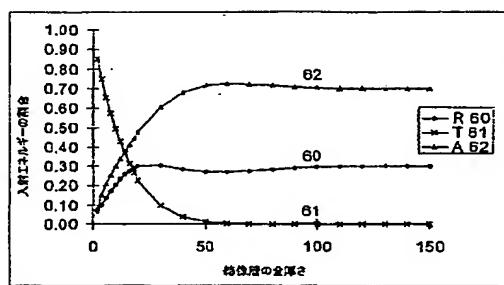
【図5A】露光及び現像エッチングによってレジストをパターニングする直接レーザ書き込み工程中の図2の基板及びレジストの概略を示す部分断面図。

【図5B】露光及び現像エッチングによってレジストをパターニングする直接レーザ書き込み工程中の図2の基板及びレジストの概略を示す部分断面図。

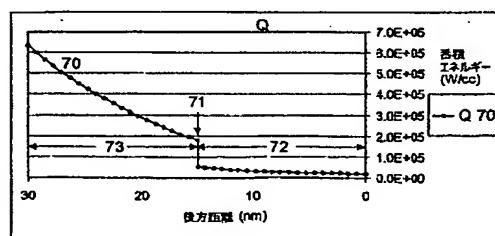
【図6】図1の実施形態についての、レジストの厚さに起因する光学的反射率、レジスト内に吸収されたエネルギー、及びレジストを透過した光のばらつきの計算値を示すグラフ。

【図7】図1の無機物感熱レジストの実施形態における深さ方向のエネルギー蓄積の計算値を示すグラフ。

【図6】



【図7】



WO 02/06897

PCT/CA03/01045

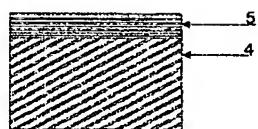


FIG. 1A

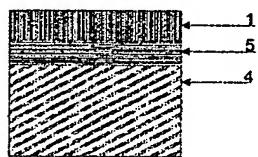


FIG. 1B

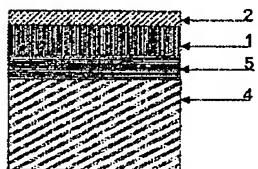


FIG. 1C

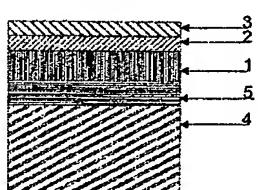


FIG. 1D

FIG. 1

1/6

WO 02/06897

PCT/CA01/01045

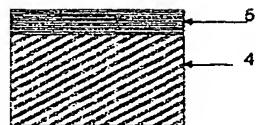


FIG.2A

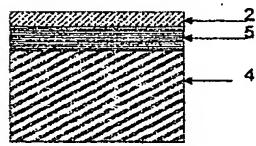


FIG.2B

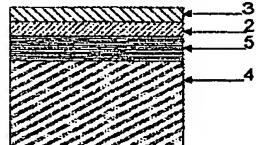
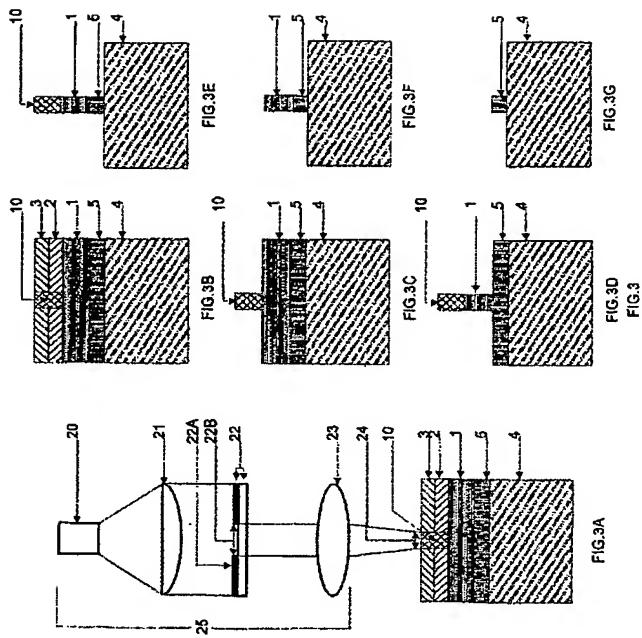


FIG.2C

FIG.2

WO 02/06897

PCT/CA01/01045



WO 02/06897

PCT/CA01/01045

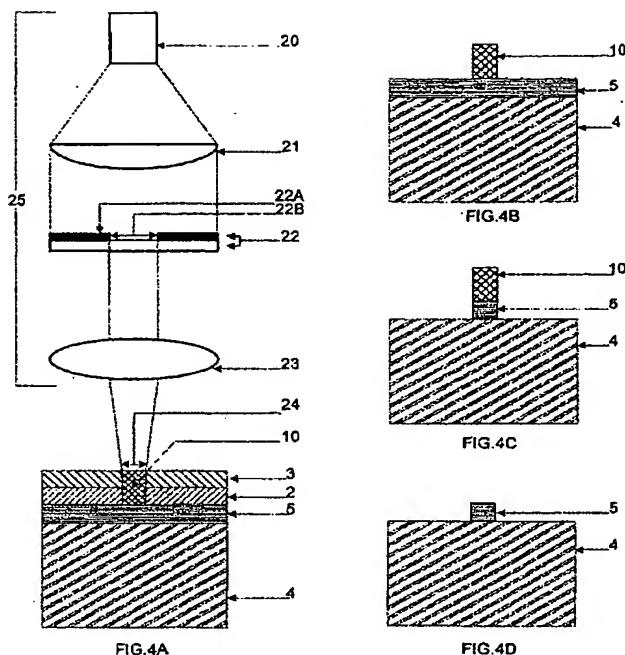
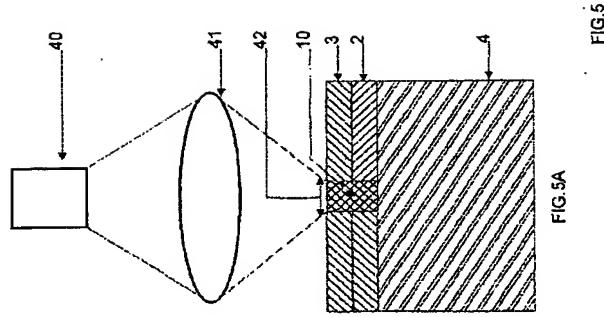
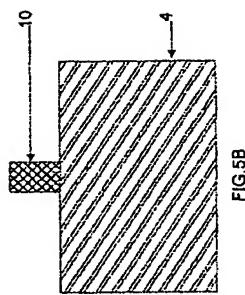


FIG.4

WO 02/06897

PCT/CA01/01045



WO 02/06897

PCT/CA03/01045

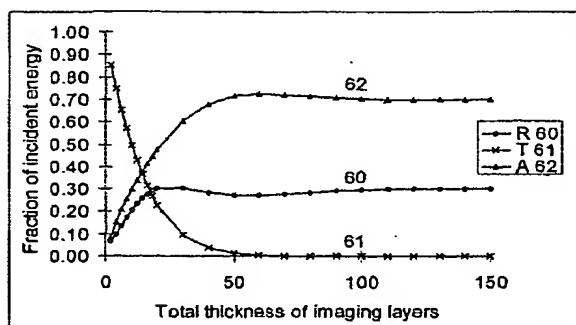


FIG. 6

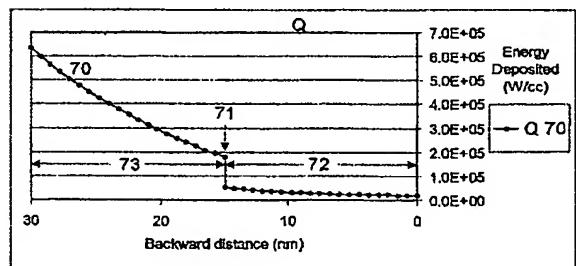


FIG. 7

【國際調查報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

PCT/CA 01/01045

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 603F7/004 603F1/08 603C1/705

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (Classification system followed by classification symbols)

IPC 7 603F 603C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are indicated in the fields searched

Electonic data base consulted during the International Search (name of data base and, where practical, search terms used)

WPI Data, PAJ, INSPEC

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Classification of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 4 211 838 A (M. IZU ET AL.) 8 July 1980 (1980-07-08) figures 1,6 column 17, line 15 - line 68 column 19	1-31
A	US 4 082 861 A (M. IZU ET AL.) 4 April 1978 (1978-04-04) figures 1,12,14 column 23, line 19 - line 52	1-31
A	US 4 587 533 A (Y. NAKANE ET AL.) 6 May 1986 (1986-05-06) cited in the application claims	1-31

Further documents are listed in the continuation of this C.

Parent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document not published on or after the International filing date
- *L* document which may throw doubt on priority, claimed or which is cited to establish the publication date of another document or prior application, per se, as a reference
- *O* document relating to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date but before the date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

- *V* document of particular relevance, the claimed invention cannot be considered valid or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *W* document, particularly a non-patent document, which cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- *X* document member of the same parent family

Date of the actual completion of this International search

Date of mailing of the International search report

1 February 2002

12/02/2002

Authorized officer

Dupart, J.-M.

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.O. 5818 Potsdamer 2
D-10220 Berlin
Tel. (031-70 240-2240, 1x 31 851 apart.
Fax (031-70 240-3016

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		Enter Total Application No PCT/CA 01/01045
C (Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 5 851 729 A (A. TAKEUCHI ET AL.) 22 December 1998 (1998-12-22) cited in the application claim 1	1-31
2		

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (Rev. 1992)

page 2 of 2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

Inter. Patent Application No.
PCT/CA 01/01045

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 4211838	A	08-07-1980	AU 517463 B2 AU 3921175 A BE 869902 A1 CA 1112932 A1 DE 2836235 A1 FR 2401029 A1 GB 2003622 A ,B IT 1098150 B JP 1011474 B JP 1530827 C JP 54046049 A	30-07-1981 28-02-1980 18-12-1978 24-11-1981 05-04-1979 23-03-1979 14-03-1979 07-09-1985 23-02-1989 15-11-1989 11-04-1979
US 4082861	A	04-04-1978	AU 516474 B2 AU 2904277 A BE 858942 A1 CA 1103021 A1 DE 2737926 A1 FR 2365831 A1 GB 1600507 A IT 1087525 B JP 1418047 C JP 53039736 A JP 62026454 B US 4137078 A	04-06-1981 29-03-1979 16-01-1978 16-06-1981 30-03-1978 21-04-1978 14-10-1981 04-06-1985 22-12-1987 11-04-1978 09-06-1987 30-01-1979
US 4587533	A	06-05-1986	JP 1750051 C JP 4029135 B JP 60028045 A CA 1220552 A1 DE 3478771 D1 EP 0132410 A2 KR 9105310 B1	08-04-1993 18-05-1992 13-02-1985 14-04-1987 27-07-1989 30-01-1985 24-07-1991
US 5851729	A	22-12-1998	JP 9066668 A JP 9066669 A	11-03-1997 11-03-1997

Form PCT/ISA/210 (patent family report) (04-1992)

フロントページの続き

(81) 指定国 AP (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), EA (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OA (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW

(72) 発明者 チャップマン、グレン ハリソン

カナダ国 V 3 J 2 L 1 ブリティッシュ コロンビア州 コキットラム エバート アベニュー
— 6 3 7

(72) 発明者 サルニク、マリンコ ヴェンチ

カナダ国 V 3 J 5 B 3 ブリティッシュ コロンビア州 コキットラム ポーター ストリー
ト 6 9 9

(72) 発明者 トウ、ユギヤン

カナダ国 V 5 A 4 H 2 ブリティッシュ コロンビア州 バーナビー ハリファックス スト
リート 8 0 8 - 7 3 5 1

F ターム(参考) 2H025 AA02 AA04 AA09 AB14 AB16 AC01 AC08 AD01 BB00 BH04

BH05 DA30 DA40 FA39

2H095 BB31 BC27

2H096 AA24 AA25 AA28 BA13 BA20 EA02 EA04 HA17

【要約の続き】

に、その下の複数の層をパターニングするために使用される。その後上記レジスト層は除去可能であり、後に基板上にパターン層が残る。(B i I nなどの) 有意な光学的变化を示すレジストにおいては、露光後にデータ記憶のための像形成に同一材料を使用可能であり、透明である場合には、光学的リソグラフ用のフォトマスクとなる。

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第6部門第2区分

【発行日】平成17年6月2日(2005.6.2)

【公表番号】特表2004-504633(P2004-504633A)

【公表日】平成16年2月12日(2004.2.12)

【年通号数】公開・登録公報2004-006

【出願番号】特願2002-512744(P2002-512744)

【国際特許分類第7版】

G 03 F 7/004

G 03 F 1/08

G 03 F 7/40

H 01 L 21/027

【F I】

G 03 F 7/004 521

G 03 F 1/08 Z

G 03 F 7/40 521

H 01 L 21/30 502R

H 01 L 21/30 575

【手続補正書】

【提出日】平成15年8月20日(2003.8.20)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】

基板上に第1の無機材料の第1の層を成膜する工程と、

前記第1の無機材料と第2の無機材料との合金は同第1の材料又はいずれの前記第2の材料の融点よりも低い融点を有するように、1つ以上の前記第2の無機材料の1つ以上の層を前記第1の層上に成膜する工程と、

前記層を像により露光することによって、露光されなかった領域では複数の層からなるとともに、露光された領域では前記第1の無機材料と前記1つ以上の第2の無機材料との合金からなる合成材料からなる連続した層を形成する工程とからなる、無機パターン層を形成するための方法。

【請求項2】

前記合成材料が前記層のいずれとも異なるエッチング特性を有するエッチャントにおいて、前記像に従って露光された層をエッチングする工程からなる請求項1に記載の方法。

【請求項3】

前記合成材料は、前記露光されなかった材料のいずれとも異なる光学的透過特性を有する請求項1, 2のいずれか一項に記載の方法。

【請求項4】

前記合成材料は、前記露光されなかった材料のうちのいずれとも異なる光学的特性を有することにより光学的照射による照明で視認可能な可視像を前記レジスト表面に形成する請求項1, 2のいずれか一項に記載の方法。

【請求項5】

前記第1の無機材料及び前記第2の無機材料はそれぞれ金属であり、前記合成材料は前記第1及び第2の無機材料の共晶合金である請求項1～4のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 6】

前記共晶合金は300℃未満の融点を有する請求項5に記載の方法。

【請求項 7】

前記共晶合金は、前記第1及び第2の無機材料のそれぞれを少なくとも5%含有する請求項6に記載の方法。

【請求項 8】

前記像に従って露光する工程は、前記第1及び第2の無機材料が酸素、窒素、又は酸素及び窒素の両方と反応することを可能とし、前記合成材料は前記第1の無機材料及び1つ以上の前記第2の無機材料の合金の1つ以上の酸化物、窒化物、又は水素化物からなる、請求項1～7のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 9】

前記露光は周囲ガスとの反応を生じさせる請求項8に記載の方法。

【請求項 10】

前記像による露光は100ミクロン未満の波長を有した直接照射により行われる、請求項1～9のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 11】

前記像による露光は10nm～100ミクロンの範囲内の波長を有した直接照射により行われる、請求項1～9のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 12】

前記像による露光は、電子又はイオンの直接粒子ビームにより行われる、請求項1～11のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 13】

前記合成材料はAsPb, BiCd, BiCo, BiIn, BiPb, BiSn, BiZn, CdIn, CdPb, CdSb, CdSn, CdTl, CdZn, GaIn, GaMg, GaSn, GaZn, InSn, InZn, MgPb, MgSn, MgTl, PbPd, PbPt, PbSb, PbSn, SbTl, SeTl, Sntl, SnZnからなるグループから選択された2元合金からなる、請求項1～12のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 14】

像による露光は前記層の選択された領域を前記第1の無機材料又は前記第2の無機材料のいずれかの融点よりも低い温度に加熱する工程からなる請求項1～13のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 15】

前記合成材料はほぼ透明であり、前記露出されない領域は第1の波長の範囲にある波長を有した光をほぼ透過しない請求項1～13のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 16】

前記層に対して像による露光を行う前に同層の上方に透明な保護オーバーコートを塗布する工程からなる請求項15に記載の方法。

【請求項 17】

前記オーバーコートは架橋ポリマからなる請求項16に記載の方法。

【請求項 18】

請求項15～17のいずれか一項に記載の方法によって形成されたフォトマスク。

【請求項 19】

請求項1～15のいずれか一項に記載の方法によって形成されたパターンマスク。

【請求項 20】

複数の材料の複数の層と、同複数の層は基板上にある第1の材料の少なくとも第1の層及び同第1の層上にある第2の材料の第2の層を有することからなる感熱無機レジストにおいて、

前記複数の層の材料は共晶合金を有し、

前記層は複数の層の材料を合金化させることが前記共晶合金の組成に近い組成を生じる



ような厚さを有し、及び

前記レジストの選択された領域を加熱することによる同感熱無機レジストの像による露光は、前記層の材料が前記選択領域において新しい組成物を生成すべく反応している連続層を生成するとともに、前記選択領域の外側では前記第1及び第2の材料の複数の層が保持されている、感熱無機レジスト。

【請求項21】

前記第1の層と前記基板との間に保護層を有する請求項20に記載の感熱無機レジスト。

【請求項22】

前記保護層はアモルファス炭素材料の層からなる請求項21に記載の感熱無機レジスト。

【請求項23】

前記第1及び第2の材料は1対の金属からなる請求項20～22のいずれか一項に記載の感熱無機レジスト。

【請求項24】

前記一対の金属はAsPb, BiCd, BiCo, BiIn, BiPb, BiSn, BiZn, CdIn, CdPb, CdSb, CdSn, CdTl, CdZn, GaIn, GaMg, GaSn, GaZn, InSn, InZn, MgPb, MgSn, MgTl, PbPd, PbPt, PbSb, PbSn, SbTl, SeTl, SnTl, SnZnからなるグループから選択される、請求項23に記載の感熱無機レジスト。

【請求項25】

前記一対の金属はBiInである請求項23に記載の感熱無機レジスト。

【請求項26】

前記共晶合金は300℃未満の融点を有する請求項20～25のいずれか一項に記載の感熱無機レジスト。

【請求項27】

前記共晶合金は前記第1及び第2の材料とは異なるエッチング特性を有する請求項20～26のいずれか一項に記載の感熱無機レジスト。

【請求項28】

基板上に第1の材料の第1の層を成膜する工程と、

前記第1の無機材料と第2の無機材料との合金は同第1の材料又はいずれの前記第2の材料の融点よりも低い融点を有するように、1つ以上の前記第2の無機材料の1つ以上の層を前記第1の層上に成膜する工程と、

露光された領域に合成材料を生成すべく前記層を像によって露光する工程とからなり、前記合成材料は前記第1の無機材料及び1つ以上の前記第2の無機材料の合金からなる、無機パターン層の形成方法。

【請求項29】

前記共晶合金は前記第1及び第2の無機材料のうちの1つを少なくとも5%含有する請求項6に記載の方法。

【請求項30】

前記像による露光は150nm以下の波長を有する光の直接照射によって行われる請求項1～9のいずれか一項に記載の方法。

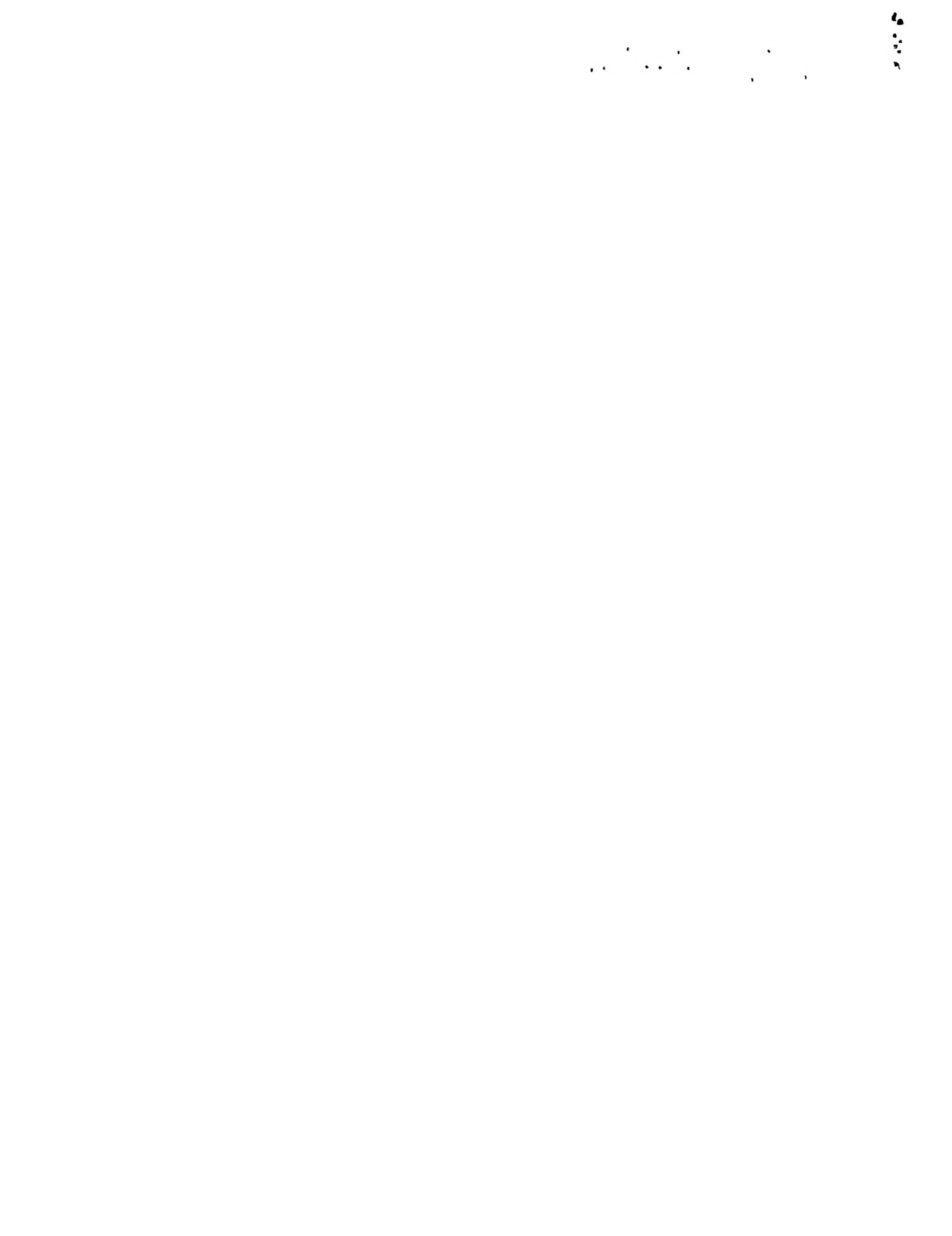
【請求項31】

複数の材料の複数の層と、同複数の層は基板上にある第1の材料の少なくとも第1の層及び同第1の層上にある第2の材料の第2の層を有することとからなる感熱無機レジストにおいて、

前記複数の層の材料は共晶合金を有し、

前記層は複数の層の材料を合金化させることができ前記共晶合金の組成に近い組成を生じるような厚さを有し、及び

前記レジストの選択された領域を加熱することによる同感熱無機レジストの像による露



光は、前記層の材料が前記選択領域において新しい組成物を生成するとともに、前記選択領域の外側では前記第1及び第2の材料の複数の層が保持されている、感熱無機レジスト

THIS PAGE BLANK (USPTO)

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

THIS PAGE BLANK (USPTO)